

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP 00/4084
EU日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

22.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月30日

REC'D 11 AUG 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第280072号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

イビデン株式会社

Handwritten signature

09/926795

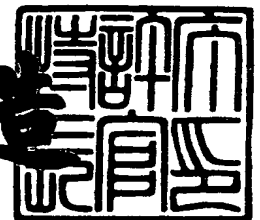
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3058519

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99IB211

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 B01J 37/02

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 大野 一茂

【発明者】

【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内

【氏名】 小森 照夫

【発明者】

【住所又は居所】 青森県八戸市大字田面木字上野平 16-1 上野平宿舎
404号

【氏名】 長谷川 章

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市北山町字東浦 2-1 高師住宅 4-302

【氏名】 角田 範義

【特許出願人】

【識別番号】 000000158

【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080687

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 順三

【電話番号】 03-3561-2211

【選任した代理人】

【識別番号】 100077126

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 盛夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011947

【納付金額】 21,000円

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第177503号

【出願日】 平成11年 6月23日

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704370

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 けい素含有セラミック担体中の各粒子単位毎に、その表面をアルミナの薄膜にて被覆したことを特徴とする触媒担体。

【請求項 2】 前記けい素含有セラミック担体が、炭化けい素、窒化けい素の如き非酸化物系セラミックス、またはサイアロン、ムライト、コーディエライトの如き酸化物系セラミックスを含むけい化物の担体にて構成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒担体。

【請求項 3】 前記けい素含有セラミック担体は、多孔質体、ファイバー成形体あるいはペレット成形体のいずれかであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の触媒担体。

【請求項 4】 前記けい素含有セラミック担体は、ハニカム状多孔質炭化けい素焼結体にて形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒担体。

【請求項 5】 前記けい素含有セラミック担体は、表面に SiO_2 層を有し、かつ担体中に占めるその量が 0.001 ～ 20wt% であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒担体。

【請求項 6】 セラミック担体中の各粒子表面を覆う前記アルミナ薄膜は、ミクロ断面形状が、直径：2 ～ 50nm、長さ：20 ～ 300nm で、全長／直径の比が 5 ～ 100 の形状を有する小繊維が林立した植毛構造を呈し、比表面積が $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒担体。

【請求項 7】 前記アルミナ薄膜は、担体に対し、アルミナ量で 0.1 ～ 15wt% の割合であることを特徴とする請求項 1 または 6 に記載の触媒担体。

【請求項 8】 けい素含有セラミック担体の表面に、下記の (a) ～ (e) 工程を経て得られるアルミナ薄膜を形成すること、即ち、

(a) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する

(b) 乾燥工程：上記担体を加熱乾燥する、

- (c) 仮焼成工程：上記担体を300 ～500 ℃以上の温度に加熱焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する、
 - (d) 熱処理工程：上記担体を100 ℃の熱水中に浸漬処理したのち乾燥する。
 - (e) 本焼成工程：500 ～1200℃にて本焼成する、
- を特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項9】 けい素含有セラミック担体の表面に、下記の(a) ～(f) 工程を経て得られるアルミナ薄膜を形成すること、即ち、

- (a) 予備処理工程：上記けい素含有セラミック担体を1000℃～1500℃の温度に加熱してけい化物の酸化膜を形成する、
 - (b) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する、
 - (c) 乾燥工程：上記担体を加熱乾燥する、
 - (d) 仮焼成工程：上記担体を300 ～500 ℃以上の温度に加熱焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する、
 - (e) 熱処理工程：上記担体を100 ℃の熱水中に浸漬処理したのち乾燥する、
 - (f) 本焼成工程：500 ～1200℃にて本焼成する、
- を特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項10】 前記けい素含有セラミック担体が、炭化けい素、窒化けい素の如き非酸化物系セラミックス、またはサイアロン、ムライト、コーディエライトの如き酸化物系セラミックスを含むけい化物の担体にて構成されたものであることを特徴とする請求項8または9に記載の製造方法。

【請求項11】 前記けい素含有セラミック担体は、多孔質体、ファイバー成形体あるいはペレット成形体のいずれかであることを特徴とする請求項8または9に記載の製造方法。

【請求項12】 前記けい素含有セラミック担体は、ハニカム状多孔質炭化けい素焼結体にて形成されていることを特徴とする請求項8～11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】 前記けい素含有セラミック担体は、表面に SiO_2 層を有し、かつ担体中に占めるその量が0.001 ～20wt%であることを特徴とする請求項8

～12のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒担体とその製造方法に関し、詳しくは排気ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化除去すると同時に、窒素酸化物(NO_x)の還元除去を効率よく行うことができる他、圧力損失が小さく、かつディーゼルパティキュレートの捕集効率の高い触媒担体について提案する。

【0002】

【従来の技術】

従来、自動車の排気ガス浄化用触媒、例えば、ディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する触媒担体（フィルタ）としては、図1(a),(b)に示すような排気ガス通路となる各セル101を、耐熱性および熱伝導性に優れた多孔質炭化けい素焼結体にてハニカム状に形成し、かつそれらのセル101を交互に目封じしたハニカム形フィルタ100が用いられている。そして、このハニカム形フィルタ100をディーゼルエンジンの排気側に接続し、このフィルタ内に堆積したPM（粒子状物質）やHC、CO等を酸化分解する形式の触媒としたものが普通である。

【0003】

このような触媒用担体としては、例えばコーージェライトなどをハニカム状に成形した耐熱性担体の濾過壁（セル壁）102の表面に、 γ -アルミナからなる担持層を形成し、さらにその担持層にPt, Pd, Rhなどの貴金属触媒を担持させたものがよく知られている。

【0004】

このような触媒担体としては、特開平5-68892号公報では、 γ -アルミナに無機質バインダを添加して混合・粉碎して得た微粉末をスラリーとし、このスラリーをコーディエライト製ハニカム担体の壁面に均一に吹き付けて被覆する、いわゆるウォッシュコートしてアルミナ層103を形成する方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この従来技術、即ちウォッシュコートされた前記アルミナ層103（ウォッシュコートアルミナ層）は、図2(a)に示すように、濾過壁102の壁面を均一に覆う薄膜で形造られ、図2(b)部分拡大図のような細孔構造をしている。このような細孔構造における孔径は20～500 オングストロームが主体であり、通常、 $50\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有している。また、このアルミナ層103は、表面に貴金属等の触媒を分散支持する触媒担持層となることから、表面積が大きくなければならないし、ある程度の厚み（50～100 μm 程度）も必要である。

【0006】

しかしながら、ウォッシュコートしたアルミナ層103というのは、気孔径、気孔率が小さく、通気する際の抵抗が大きいため、アルミナ層をもたない担体に比べると、著しく圧力損失が増加するといった問題があった。

【0007】

さらに、ウォッシュコートしたアルミナ層103は、単に、濾過壁102である担体表面に万遍なくコートされているだけなので、密着性が悪く、排気ガスを浄化する際に堆積する灰分（アッシュ）を洗浄する際に剥離するおそれがあった。また、前述したように、該ウォッシュコートアルミナ層103は細孔構造ではあるが、孔径が20～500 オングストロームと小さく、高温に長時間さらされると焼結が進行し、 α 相に相転移して表面積が低下するため耐熱性に劣るという問題もあった。さらには、表面積も小さいことから、アルミナ上に担持した貴金属粒子間の距離が小さく、そのために焼結が進行した場合にはますます表面積の低下を招き、触媒作用そのものの低下を招くという問題があった。

【0008】

以上の説明から明らかなように、触媒担体の重要な特性としては、担体表面、とくにその表面を覆うアルミナ層の表面を、長時間にわたって高温のままに維持することが重要である。

そこで、本発明の目的は、表面にアルミナ薄膜が形成されているにもかかわらず、気孔径、気孔率が大きく圧力損失の小さい触媒担体およびその製造方法を提案することにある。

本発明の他の目的は、触媒担持層であるアルミナ層の表面積が大きく、耐熱性に優れた触媒担体およびその製造方法を提案することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題解決の手段として、本発明は基本的に、炭化けい素や窒化けい素のようなけい素含有セラミック担体中の各粒子単位毎に、その表面をアルミナの薄膜にて被覆したことを特徴とする触媒担体を採用することが有利である。

【0010】

前記けい素含有セラミック担体は、炭化けい素、窒化けい素の如き非酸化物系セラミックス、またはサイアロン、ムライト、コーディエライトの如き酸化物系セラミックスを含むけい化物の担体にて構成したものが好ましい。

【0011】

前記けい素含有セラミック担体は、多孔質体、ファイバー成形体あるいはペレット成形体のいずれかであることを特徴とし、好ましくはハニカム状多孔質炭化けい素焼結体にて形成され、とくに表面に SiO_2 層を有し、かつ担体中に占めるその量が0.001～20wt%であるものが好ましい実施の形態である。

【0012】

また、本発明において、セラミック担体中の各粒子表面を覆う前記アルミナ薄膜は、ミクロ断面形状が、直径：2～50nm、長さ：20～300nmで、全長／直径の比が5～100の形状を有する小繊維が林立した植毛構造を呈し、比表面積が $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ であること、そして、このアルミナ薄膜は、担体に対し、アルミナ量で0.1～15wt%の割合であることが好ましい実施形態である。

【0013】

前記触媒担体は、けい素含有セラミック担体の表面に、下記の(a)～(e)工程を経て得られるアルミナ薄膜を形成することによって製造することができる。

(a) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する。

(b) 乾燥工程：上記担体を加熱乾燥する。

(c) 仮焼成工程：上記担体を300～500℃以上の温度に加熱焼成することにより

、アモルファスアルミナ薄膜を形成する。

(d) 熱処理工程：上記担体を100℃の熱水中に浸漬処理したのち乾燥する。

(e) 本焼成工程：500～1200℃にて本焼成する。

【0014】

また、本発明の他の製造方法は、けい素含有セラミック担体の表面に、下記の

(a)～(f) 工程を経て得られるアルミナ薄膜を形成することを特徴とする。即ち

(a) 予備処理工程：上記けい化物セラミック担体を1000℃～1500℃の温度に加熱してけい化物の酸化膜を形成する。

(b) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する。

(c) 乾燥工程：上記担体を加熱乾燥する。

(d) 仮焼成工程：上記担体を300～500℃以上の温度に加熱焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する。

(e) 熱処理工程：上記担体を100℃の熱水中に浸漬処理したのち乾燥する。

(f) 本焼成工程：500～1200℃にて本焼成する。

【0015】

なお、上記各製造方法において、けい素含有セラミック担体の成分組成、構造、特性については、上述したとおりのものであり、また、各セラミック粒子表面を覆うアルミナ薄膜も上述したものと同一である。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる触媒担体1は、炭化けい素を好適例とする多孔質なけい素含有セラミック焼結体（以下、単に「多孔質SiC焼結体」という。もちろん、これに限られるものではない）にて濾過壁2を形造り、その濾過壁2の表面、とくに各SiC粒子表面それぞれに、触媒担持層となるアルミナ薄膜3を所定の厚みで被覆し、このアルミナ薄膜3上にPtやPdを担持させて用いるものである。

【0017】

本発明において用いられる前記触媒担体としては、炭化けい素粉末の他、窒化

けい素、粉末のような酸化物系セラミック、またはサイアロンやムライト、コーデイエライトなどのような酸化物系に属するけい素含有セラミックスの粉末に、有機バインダ、潤滑剤、可塑剤および水を配合して混練し、押出し成形したのち焼結したものをを用いることができる。このようにして、図1に示すような、ウォールフローハニカム型フィルタが形成される。

以下、けい素含有セラミック担体として、SiC焼結体を用いた例について説明する。

【0018】

この触媒担体（フィルタ）1は、複数の貫通孔（セル）がその軸線方向に沿って規則的に形成された断面略正形状をなすSiC焼結体で構成されている。前記セルは、濾過壁2（以下、“セル壁”という）によって互いに隔てられており、各セルの開口部は一方の端面側においては封止体104により封止されており、該当するセルの他方の端面は開放され、全体としては各端面とも解放部と封止部とがそれぞれ市松模様状を呈する形状になっている。そして、該SiC焼結体からなる担体（フィルタ）1には、断面四角形状をした多数のセル101が形成されている。言い換えると、これらのフィルタはハニカム構造を備えている。

なお、前記セル101の密度は200個／平方インチ前後である。即ち、多数あるセル101のうち、約半数のものは上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口しており、各セル101を隔てるセル壁2の厚さは0.4mm前後に設定されている。

【0019】

このように、SiC焼結体からなる触媒担体は、図3(a)に示すような多孔質のセル壁2によって仕切られた構造の、いわゆるウォールフロー形のものであって、その多孔質セル壁2の気孔は、水銀圧入法によって測定された気孔径の平均値が $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ の範囲内にあり、その気孔径を常用対数で表した場合の気孔径分布における標準偏差の値が0.20以下であるものが好適である。

セル壁2がこの程度の気孔径を有すると微細なパーティキュレートの捕集にも好適である。即ち、セル壁2の平均気孔径を上記範囲内に設定することで、ディーゼルパーティキュレートを確実に捕集することができる。一方、このセル壁2の気

孔径の平均値が $5\ \mu\text{m}$ 未満だと、内壁を排気ガスが通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こしかねない。また、気孔径の平均値が $15\ \mu\text{m}$ を超えると、微細なパーティキュレートを効率よく捕集することができなくなる。

【0020】

このような触媒担体の製造は、例えば、原料として、 $10\ \mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有する炭化けい素粉末70重量部に、 $0.5\ \mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有する炭化けい素粉末約30重量部、バインダーとしてのメチルセルロースをセラミック粉末100重量部に対して約6重量部、その他、有機溶媒および水からなる分散媒液をセラミック粉末100重量部に対して約25重量部を配合したものを原料とする。この配合物を混練した後、押し出し成形によってハニカム状に成形する。その後、前記セル101の一部を市松模様状に封止する。次いで、その成形体を乾燥脱脂した後、不活性雰囲気下にて 2200°C 、4時間にわたって焼成をすることにより、所望の触媒担体とする。

【0021】

本発明において、最も特徴的な構成は、上記触媒担体1、即ちセル壁2の表面をアルミナ薄膜で被覆することにある。もっと正確に言うと、該セル壁2を構成するSiC焼結体の各粒子の表面を対象として、それぞれの粒子表面を個別に、アルミナの薄膜にて被覆することにある。

図2(b)は、前記セル壁102表面に一樣に、ウォッシュコート法によってアルミナ層103を被覆形成した従来技術を示すものであり、一方、図3(b),(c)は、本発明を説明する図であって、セル壁2を構成する各SiC粒子4・・・のそれぞれの表面に、個別にアルミナ薄膜3が被覆された状態のものである。

【0022】

このように、本発明に特有の触媒担持膜は、単に従来のように、排気ガスの濾過壁である前記セル壁2の表面をアルミナ層103で被覆して目封じするのではなくして、このセル壁2を構成している各SiC粒子4の表面を、個別にアルミナ薄膜3にて被覆したものである。それ故に、本発明については、セル壁2自体の気孔を塞ぐことなくそのまま維持することができるから、従来のアルミナ層103に

比べると圧力損失が著しく小さい。しかも、耐熱性に優れるだけでなく、アルミナ薄膜 3 が各 SiC 粒子自体を個別に被覆しているので、例えば、洗浄に当たって該薄膜がセル壁から剥落するようなことがなく、従って、耐洗浄性に優れたものになる。

そこで以下に、本発明にかかる触媒担体の圧力損失特性、耐熱性、耐洗浄性について説明する。

【0023】

圧力損失特性について

一般に、濾過壁である前記セル壁を排ガスが通過するときの圧力損失特性は、次のように考えられる。即ち、触媒担体で構成される前記触媒担体（フィルタ）をディーゼル排気ガスが通過するときの圧力損失は、図 4 のように示すことができる。この場合、抵抗 ΔP_1 、 ΔP_2 、 ΔP_3 はそれぞれフィルタのセル構造に依存するものであって、ディーゼルパティキュレート（堆積物）の堆積など時間経過によらない一定の値 $\Delta p_i = (\Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3)$ であり、初期圧力損失という。また、 ΔP_4 は堆積したディーゼルパティキュレートを通過するときの抵抗であり、初期圧力損失の 2～3 倍以上の値となる。

【0024】

14/200 のセル構造をもつ担体の表面積は、 $8.931\text{cm}^2/\text{cm}^3$ であり、この担体の密度は $0.675\text{g}/\text{cm}^3$ であるので、セル壁表面積は $0.0013\text{m}^2/\text{g}$ となる。一方、セル壁内の細孔表面積は、水銀ポロシメーターの測定によると $0.12\text{m}^2/\text{g}$ であり、約 100 倍の表面積をもつ。このことは、同じ重量のアルミナをセル壁表面に被覆する場合、単にセル壁の表面を覆うように被覆するよりも、このセル壁を構成している各粒子の表面を個別に被覆した方が、アルミナの厚みを 1/100 にすることができることを示している。

即ち、ウォッシュコートのような従来技術の下でアルミナ薄膜を形成する場合、触媒の活性に必要な 3 wt% 程度のアルミナを被覆するには、アルミナ層の厚みは $50\mu\text{m}$ が必要である。このときの圧力損失は、セル壁内を通過する抵抗 ΔP_3 に加え、アルミナ層を通過する抵抗が増加する。さらに、開口が小さくなり ΔP_1 も大きくなる。そのため、アルミナコートをしていないフィルタに比較して圧

力損失が著しく大きくなり、その傾向は、フィルタにパーティキュレートが堆積した場合に、より一層顕著になる。

この点本発明の場合、触媒の活性に必要な 3 wt% 程度のアルミナをコートするには、セル壁を構成する SiC 各粒子表面に形成するアルミナコート層の厚みは最大でも $0.5 \mu\text{m}$ 程度である。このときの圧力損失の増加は、セル壁内を通過する抵抗 ΔP_3 をわずかに増加させるが、その他の圧力損失は実質的に無視できるので、ウォッシュコートアルミナ層に比べると、圧力損失特性は飛躍的に向上する。

【0025】

次に、耐熱性については、一般に、アルミナは高い比表面積を有し、触媒担体持膜として好適である。とくに、より高温で安定に作動する耐熱性の高い触媒の開発が望まれている現在、それに伴って、アルミナ担体持膜についても、より高い耐熱性が要求されている。

この点について本発明においては、アルミナの耐熱性を向上させるべく、各アルミナ粒子の形状を小繊維状にする。このことにより、各アルミナ粒子間の接点を減らすことができ、焼結速度の低下を通じて粒成長を抑制し、もって比表面積を大きくする方法を採用する。

即ち、本発明にかかるアルミナ薄膜は、ミクロ断面形状が各アルミナ粒子が小繊維状か林立した植毛構造を呈しており、それ故に隣接するアルミナ小繊維の互いの接触点が減少するために、著しく耐熱性が向上するのである。

しかも、本発明の場合、SiC やこの SiC のごく表層に存在する SiO_2 より、熱処理時に Si が供給され、物質移動経路を遮断する作用を担うことから耐熱性が向上する。発明者らの研究によれば、故意に SiC を高温で処理して酸化膜を形成させると、耐熱性がさらに向上することがわかっている。

【0026】

次に、耐洗浄性について説明する。

セル壁表面に堆積したパーティキュレートの主体はカーボンであり、これは、燃焼などの方法により酸化除去できる。ところが燃焼後も灰分として残る物質がある。これは、エンジンオイル中に中和剤あるいは、潤滑剤などの役割を持たすた

めに添加してあるCa, Mg, Znなどの化合物が酸化されたり、硫酸塩になったりしたものと、あらかじめ、燃料中に CeO_2 や CuO などのカーボン燃焼のために混入してある触媒がフィルタに、パティキュレートと一緒に堆積したものがある。この灰分は車両の長時間走行に伴って堆積していきフィルターの圧力損失を増加させていくので、高圧水などによる洗浄が必要である。このとき $30\text{Kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力で洗浄すると灰分が完全に除去できるのがわかっている。

この点に関し、セル壁表面にウォッシュコートによって形成したアルミナ均一膜の場合、セル壁表面全体に物理吸着による厚いコート層があるため、上記洗浄により殆どが剥離してしまう。

これに対し、本発明では、アルミナが各SiC 粒子毎のその表面に薄く被覆されており、しかも、SiC よりSiが供給されて化学的な結合を起こすことから、粒子個々と密着しているために密着性が高く、それ故に洗浄に対する抵抗が高く、被膜としての耐久性も強力である。

【0027】

図5は、SiC 粒子表面に、本発明に従って、アルミナ薄膜を被覆した電子顕微鏡写真 ($\times 10\text{K}$)、 ($\times 30\text{K}$)と、セル壁表面に従来技術に従ってアルミナの膜を被覆したときの電子顕微鏡写真 ($\times 10\text{K}$)、 ($\times 30\text{K}$)を比較したものであるが、本発明の場合、各SiC 粒子表面に針状 (小繊維状) のアルミナが林立して、あたかも図3(c) に示すような植毛構造を呈していることが明らかに見てとれる。

【0028】

本発明において求められているかかるアルミナ薄膜の構造、即ち、各SiC 等の各粒子の表面を被覆することによって形成されたアルミナ薄膜の結晶構造は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも1つが含まれ、アルミナ薄膜を構成する小繊維突起状アルミナの直径は、 $2\sim 50\text{nm}$ であり、長さが $20\sim 300\text{nm}$ で全長/直径の比が $5\sim 50$ の形状を有するものである。そして、この薄膜の厚みは $0.5\ \mu\text{m}$ 以下で、アルミナ基準のアルミナの比表面積は、 $50\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

ここで言うアルミナ薄膜の厚みとは、SiC 粒子表面から小繊維突起状のアルミナのSiC 粒子表面からの最遠部までの距離の平均である。なお、アルミナの直径

は5～20 nm がより望ましく、全長／直径の比は10～30がより望ましい。

【0029】

上記小繊維突起状アルミナ薄膜の特性を上記のように限定する理由は、小繊維突起状アルミナの長さは20nmよりも小さいと表面積を確保することがむずかしくなり、一方、300 nmよりも大きいと構造的にもろくなるからである。また、直径については、これが2 nmより小さいと貴金属などの触媒の大きさと同等以下となり、担持層として機能しなくなり、一方、50nmより大きくなると望ましい大きさの比表面積の確保が難しくなるからである。また、全長／直径の比については、この比が5より小さいと必要な比表面積を確保することが難しく、一方、50より大きくなると構造的にもろくなり、洗浄作業などにより小繊維状突起が折れる場合が生じるからである。

【0030】

また、アルミナ薄膜の比表面積について、上記のように限定する理由は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと小繊維突起状アルミナのシンタリングが過剰に進むため耐熱性が劣る。一方、比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ より大きくなると小繊維突起状アルミナが微細になりすぎることを意味し、いわゆる担持層として機能しなくなるか、構造的にもろくなる。なお、好ましい比表面積は $50\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。

【0031】

次に、本発明の触媒担体において、担持膜であるアルミナ薄膜の量は、アルミナ比率で0.5～15wt%が好ましい。この理由は、0.5 wt%より小さいと耐熱性向上効果が小さく、一方15wt%より大きいと圧力損失が増大し、フィルタ機能が低下するからである。より好ましくは1～4 wt%である。

【0032】

次に、本発明の触媒担体において、担体すなわち、多孔質炭化けい素の場合のけい素含有量は、0.01～10wt%とすることが好ましい。この理由は、けい素の含有量が0.01wt%より小さいとSi供給能力が不足して耐熱性向上効果が少なく、一方、けい素の含有量が10wt%より多いと、ハニカムフィルタの強度が低下するからである。このけい素の含有量は、他のけい素含有セラミックスについても同様の理由で0.01～10wt%とすることが好ましく、より好ましくは0.01～5 wt%、さ

らに好ましくは0.01~2 wt%である。

【0033】

次に、上記触媒担体の製造方法について説明する。

本発明にかかる製造方法の特徴は、触媒担体に、ゾルーゲル法によってアルミナ薄膜を形成すること、特に溶液の浸漬によるセル壁を形成するSiC等の各セラミック粒子の表面に対し、アルミナ薄膜をそれぞれ個別に被覆し、そして仮焼成の後に、熱水処理工程を経ることにより、前記アルミナ薄膜のミクロ断面構造をアルミナの繊維が林立したような植毛構造を呈する薄膜に変成させる点にある。

以下に各工程について詳しく説明する。

【0034】

a. 予備処理工程

この工程は、SiC等のけい素含有セラミック粒子各々の表面に、アルミナとの化学的な結合を助成するためのSi量を提供するべく酸化させるため、800~1600℃に5~100時間加熱する処理である。もちろん、上記セラミック粒子の表面に十分な酸化膜があれば、この工程は省略が可能である。例えば、SiC焼結体はそもそも、0.8 wt%程度の SiO_2 を含んでいる。これらは、SiCの表面や粒界に存在しており、そのSiCが供給されることが容易に推測される。さらに、耐熱性を向上させるべく、 SiO_2 を増加する意味もあり、この場合、酸化雰囲気中で800~1600℃で5~100時間、加熱することが望ましい。これは、800℃未満だと、酸化反応が起こり難く、一方1600℃を越えると酸化反応が進みすぎて、フィルタの強度低下を招くからである。推奨条件は1000~1500℃、5~20hrである。それは、この条件であれば、Siを供給するのに十分な SiO_2 を表面に形成することができ、かつ、フィルタの気孔率、気孔径を殆ど変化させないので、圧力損失特性を損なうことがないからである。

【0035】

b. 溶液含浸工程

この工程は、セル壁を構成する各セラミック粒子の表面にそれぞれ、アルミニウム含有金属化合物の溶液をゾルーゲル法により含浸させることにより、アルミナの薄膜を被覆するための処理である。

上記のアルミニウム含有金属化合物の溶液を調整するに当たって、出発金属化合物としては、金属無機化合物と金属有機化合物とがある。金属無機化合物としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 AlCl_3 、 AlOCl 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlPO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al などが用いられる。なかでも特に、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ や AlCl_3 は、アルコール、水などの溶媒に溶解しやすく扱い易いので好適である。

金属有機化合物の例としては、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートがある。具体例としては $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_3$ などがある。

溶媒としては、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなどから上記の金属化合物の溶解を考慮し少なくとも1つ以上を混合して使う。

また、溶液を作成するときの触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、フッ酸を加えることもある。さらに、アルミナの耐熱性を向上させるためにLi, K, Ca, Sr, Ba, La, Pr, Nd, Si, Zrの単体および化合物を出発原料に添加することは有効である。

【0036】

本発明では推奨金属化合物として、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ をあげることができる。その理由は、比較的低温で溶媒に溶解し、原料溶液を作製することが可能だからである。また、溶媒として1, 3ブタンジオールを推奨する。推奨の第一の理由は、粘度が適当であり、ゲル状態でSiC粒子上に適当な厚みのゲル膜をつけることが可能だからである。第2の理由は、この溶媒は、溶液中で金属アルコキシドを形成するので酸素・金属・酸素の結合からなる金属酸化物重合体、すなわち金属酸化物ゲルの前駆体を形成することができるからである。

かかる $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の量は、10～50wt%であることが望ましい。10wt%未満だと触媒の活性を長時間維持するだけの表面積をもつアルミナ量を担持することができず、一方、45wt%より多いと溶解時に発熱量が多くゲル化しやすくなるからである。

【0037】

なお、アルミニウム含有金属化合物の含浸溶液を作製するときの温度は、50～130℃が望ましい。50℃未満だと溶質の溶解度が低いからであり、一方130℃より高いと反応が急激に進行しゲル化に至るため、塗布溶液として使用できないからである。攪拌時間は1～9時間が望ましい。この理由は、前記範囲内では溶液の粘度が安定しているからである。

【0038】

上記のように調整した金属化合物溶液は、セル壁内の各セラミック粒子間の間隙である総ての気孔内に溶液を行き渡らせるため、例えば、容器内に触媒担体（フィルタ）を入れて前記金属化合物溶液を満たして脱気する方法や、フィルタの一方から該溶液を流し込み、他方より脱気する方法等を採用するとよい。この場合、脱気する装置としては、アスピレータの他に真空ポンプ等を用いるとよい。即ち、セル壁内の気孔中の空気を抜き、各セラミック粒子の表面に上記金属化合物の溶液をまんべんなくゆきわたらせることにある。

【0039】

c. 乾燥工程

この工程は、 NO_2 などの揮発成分を蒸発除去し、溶液をゲル化してセラミック粒子表面に固定すると同時に、余分の溶液を除去する処理であって、120～170℃×2hr程度の加熱を行う。それは、加熱温度が120℃よりも低いと揮発成分が蒸発し難く、一方170℃よりも高いゲル化した膜厚が不均一になる。

【0040】

d. 仮焼成工程

この工程は、残留成分を除去して、アモルファスアルミナを形成するための仮焼成の処理であり、300～500℃の温度に加熱することが望ましい。仮焼成の温度が300℃より低いと残留有機物を除去し難く、一方500℃より高いと Al_2O_3 が結晶化し、この後の熱水処理により小繊維突起状のペーマイトが形成できなくなるからである。

【0041】

e. 熱水処理工程

この工程は、所期したアルミナ薄膜の構造を形造るための処理を行うものである。

る。この処理において、仮焼成した触媒担体を水中へ浸漬すると、その直後にアモルファスアルミナ薄膜表面の粒子が解膠作用を受けてゾル状態で溶液中に放出され、また水和によって生じたペーマイト粒子が小繊維状突起となって凝縮し、解膠に対して安定な状態になる。

即ち、この熱水処理により、各セラミック粒子の表面に個別に付着し薄膜状を呈するアルミナ薄膜は、小繊維状（針状粒子）となって林立し、いわゆる植毛構造を呈して粗い表面の薄膜となる。それ故に高い比表面積の薄膜となる。一般に、アルミナの焼結は表面拡散が主で進行し、 α -アルミナに相転移するとき急激に比表面積が減少する。しかし、前記アルミナ粒子にシリカが取り込まれると、このシリカが熱処理過程においてアルミナの空孔サイトを埋め、あるいは針状粒子表面に移動して表面拡散や粒子間の焼結を抑制すると考えられる。したがって、担体の焼結初期には、針状粒子間の接点からの焼結による粘性流動機構が支配的であるが、後期ではシリカが針状粒子間の物質移動経路を遮断するために α -アルミナへの転移が阻害され、それ以上の焼結が進行せずに高い比表面積を維持するものと考えられる。

【0042】

上記熱水処理の温度は50～100℃が望ましい。50℃より低いとアモルファスアルミナ薄膜の水和が進行せず、小繊維突起状のペーマイトを形成しないからである。一方、100℃より高いと水が蒸発し、工程を長時間維持しがたい。処理時間については1時間以上が望ましい。1時間より短いとアモルファスアルミナの水和や不十分になるからである。

【0043】

d. 本焼成工程

この工程は、水和によって生じたペーマイトを脱水させてアルミナ結晶とするための処理を行う。好ましい本焼成の温度は500～1000℃で、5～20hrの処理を行う。この温度が500℃より低いと結晶化が進まないからであり、一方、1000℃よりも高いと、焼結が進行しすぎて、表面積が低下する傾向にあるからである。

【0044】

【実施例】

表 1 に示す条件の下に製造した触媒担体（発明例 1、2、比較例 1）を、ディーゼル車の排ガス浄装置におけるパティキュレートフィルタ（OPF）に取付けて浄化試験を行った。この試験における圧力損失特性、耐熱性、洗浄耐性について調査した。その調査結果を同表の中に示すと共に図 4、図 5 として示した。

【0045】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
ハニカム担体		SiC フィルタ	SiC フィルタ	SiC フィルタ
アルミナ担体コート		含浸	含浸	ワッシュコート
フィルタ前処理		無し	1100℃ 20hr	無し
SiO ₂ 量 (Si 量)		0.2 wt% (0.11wt%)	3 wt% (1.0 wt%)	0.2 wt% (0.11wt%)
Al ₂ O ₃ 量		3.2 wt%	3.0 wt%	3.1 wt%
アルミナ 薄ナ 膜	直径	10 nm	6 nm	—
	長さ	150 nm	120 nm	—
	全長／直径	15	20	—
圧力損失特性		図 6		
耐熱性		図 7		
洗浄耐性		70Kg/cm ² で 剥離無し	80Kg/cm ² で 剥離無し	10Kg/cm ² で 殆どが剥離した

【0046】

a. 図 6 に示すように、パティキュレート（浮遊粒子状物質：PM）が蓄積する前では本発明例はアルミナ薄膜がないときとほとんど同じ圧力損失特性を示し、蓄積後は比較例 1 に比べると、同じガスを流通させたときの圧力損失は著しく小さいことがわかった。

b. また図 7 に示すように、比較例 1 に比べると、本発明実施例 1、2 とも、同じ温度で熱処理したときのアルミナ比表面積の低下が小さく耐熱性に優れていることがわかった。

c.また、洗浄耐性については、本発明実施例 1, 2とも比較例よりも格段に大きいことが判明した。

【0047】

なお、図 5 は、実施例 1 のフィルタのフル壁内粒子構造の電子顕微鏡写真 (×10K, ×30K) とアルミナコートのないものについて示すが、本発明のアルミナ薄膜の構造が小繊維が林立した植毛構造を示していることが明白に見てとれる。

【0048】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、圧力損失が小さく、耐熱性に優れかつ洗浄耐性の良好な排ガス浄化用触媒担体の提供と、その有利な製造技術の確立を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

代表的な触媒担体の略線図である。

【図 2】

従来のウォッシュコートアルミナ層の概念図である。

【図 3】

本発明のアルミナ薄膜の概念図である。

【図 4】

圧力損失特性の説明図である。

【図 5】

触媒担体の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図 6】

実施例における圧力損失特性の説明図である。

【図 7】

実施例におけるアルミナコートの耐熱性の説明図である。

【符号の説明】

- 1 触媒担体
- 2 セル壁

特平 11-280072

3 アルミナ薄膜

4 SiC 粒子

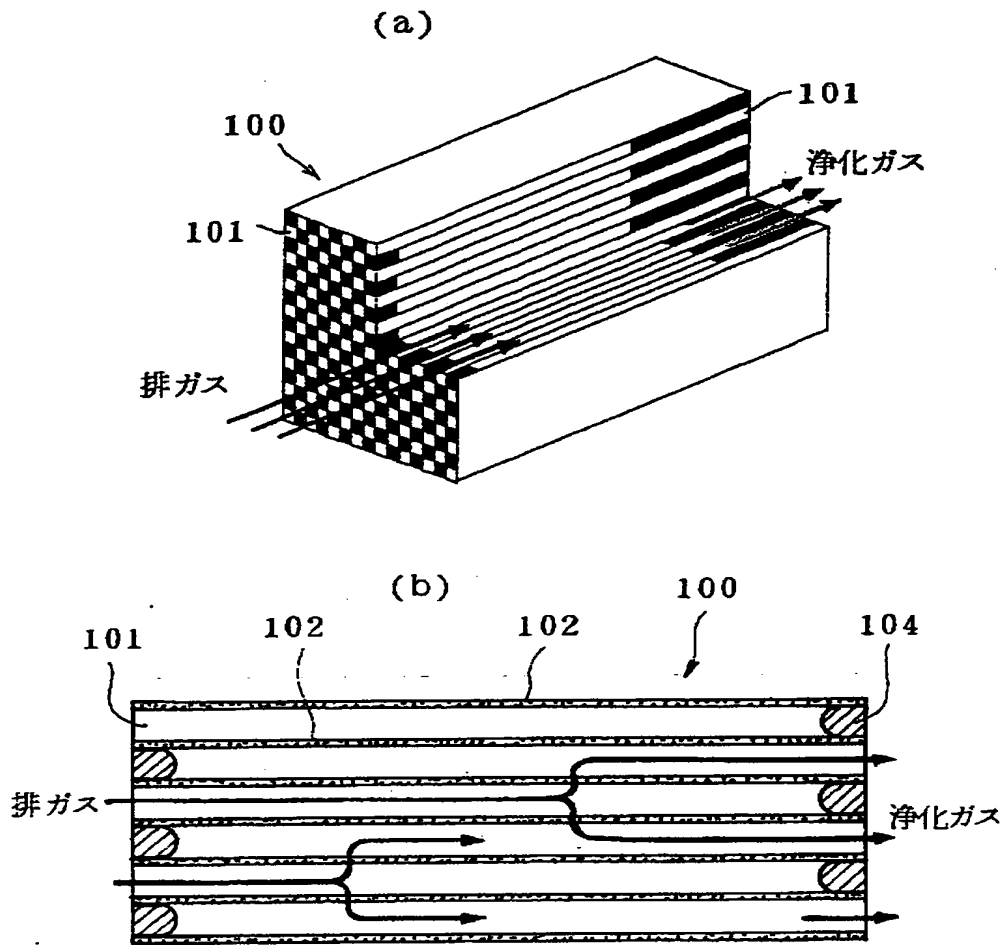
101 セル

102 セル壁

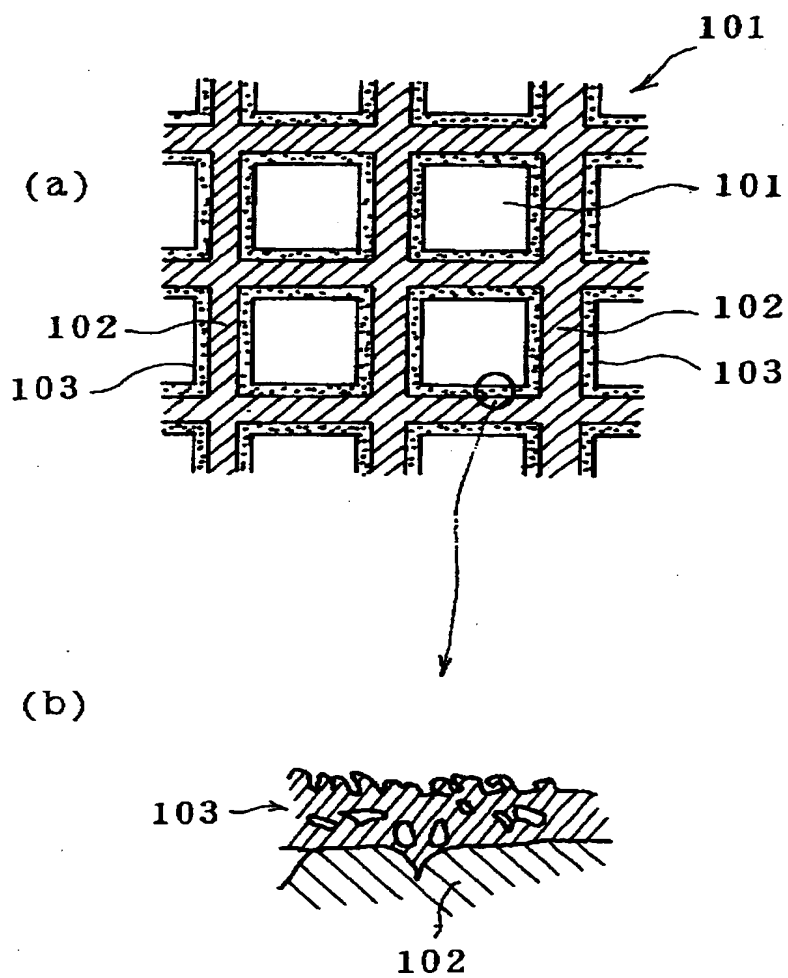
103 アルミナ層

【書類名】 図面

【図 1】

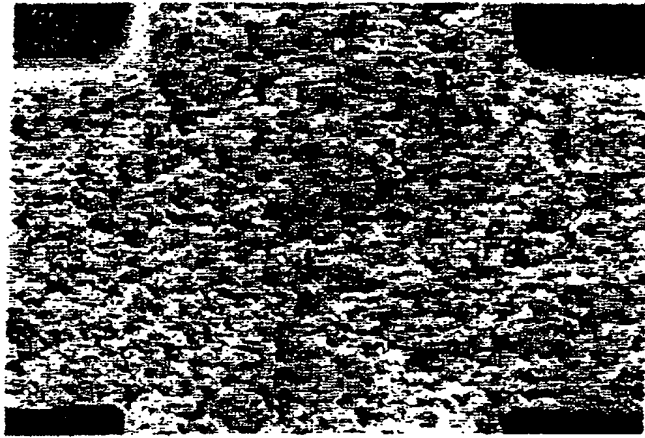


【図2】

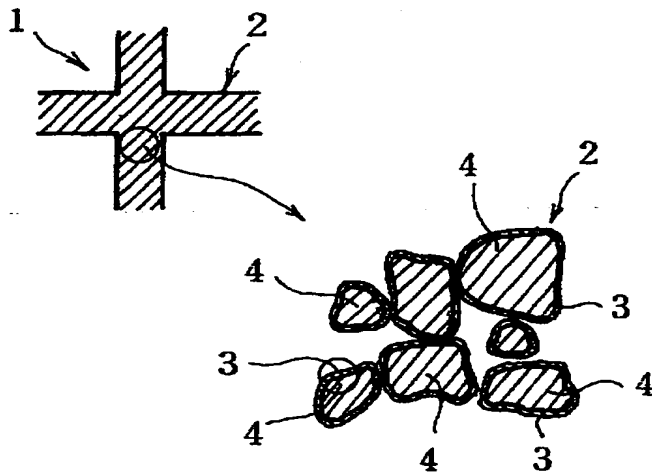


【図 3】

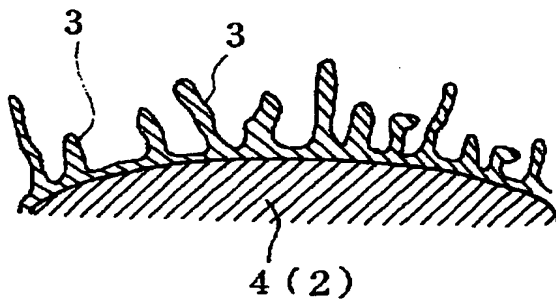
(a)



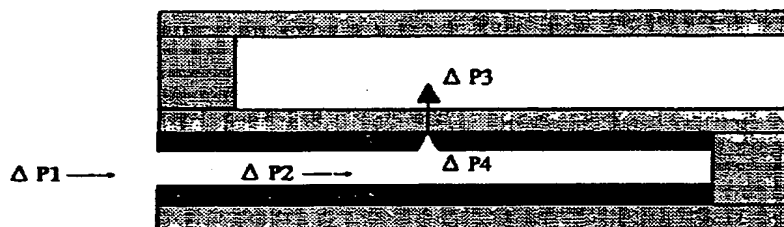
(b)



(c)



【図 4】



$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3 + \Delta P_4 \quad (\text{式 1})$$

ΔP_1 : 通路の開口が狭くなることによる抵抗

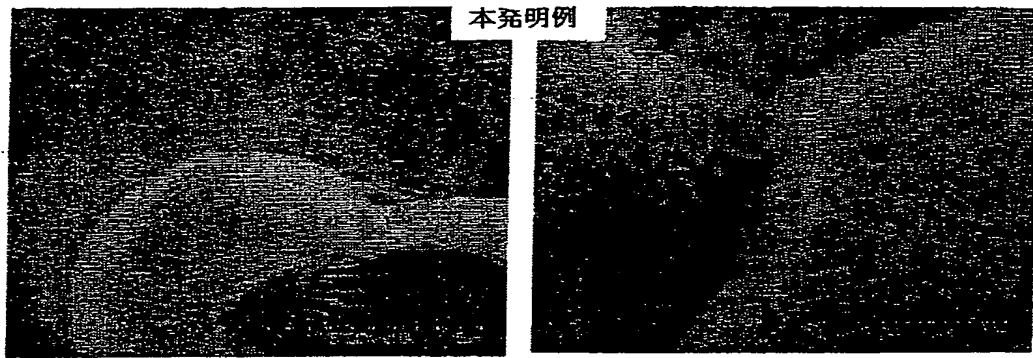
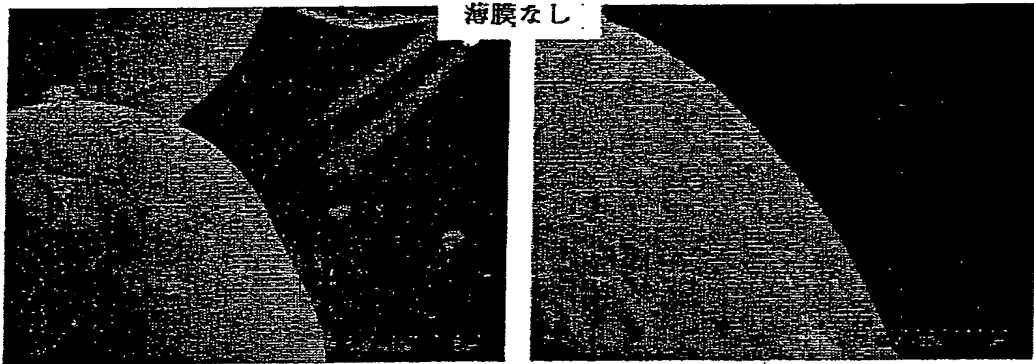
ΔP_2 : 細管を通るときの抵抗

ΔP_3 : 壁を通り抜けるときの抵抗

ΔP_4 : 堆積した PM を通り抜けるときの抵抗

【図 5】

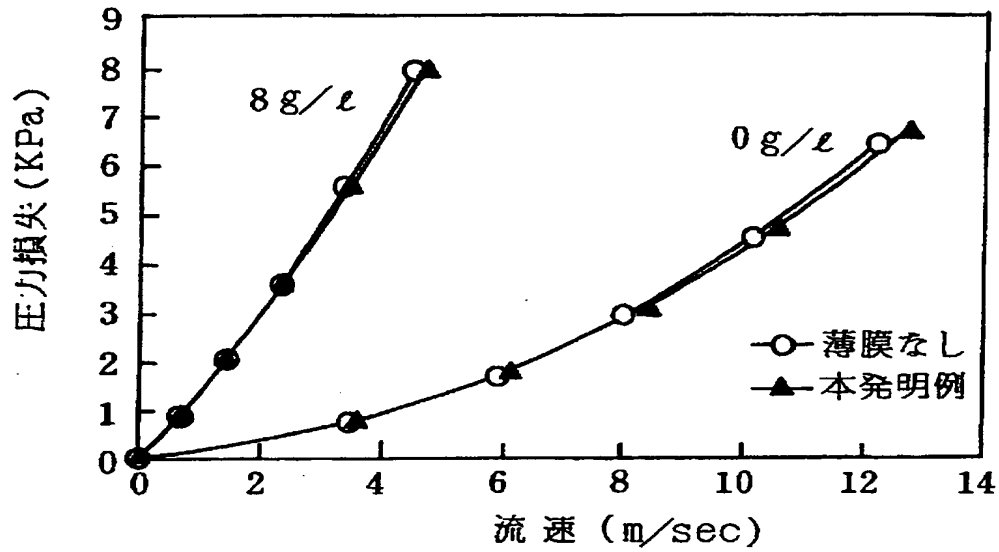
<< 1000°C 30h >>



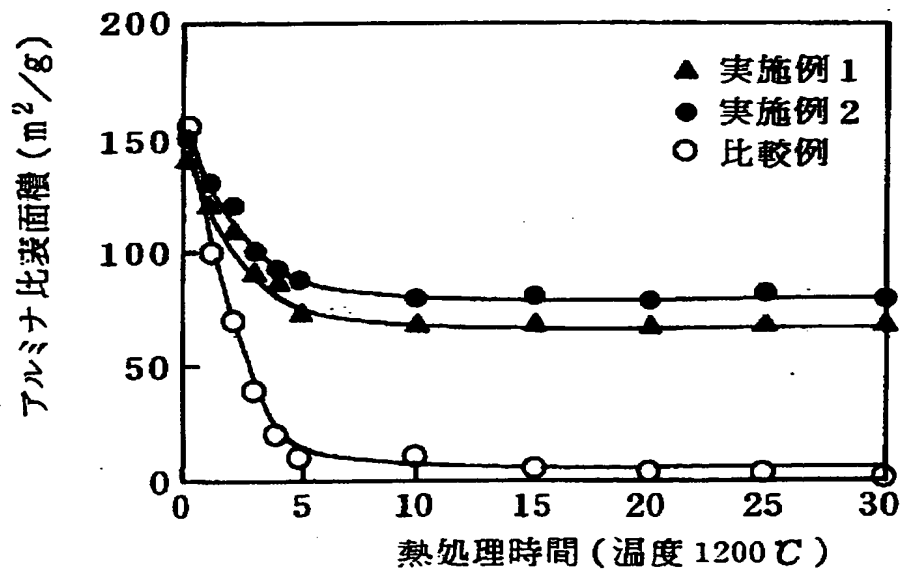
(×10k)

(×30k)

【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 表面にアルミナ薄膜が形成されているにもかかわらず、気孔径、気孔率が大きく圧力損失の小さい触媒担体およびその製造方法を提案すること。

【解決手段】 けい素含有セラミック担体中の各粒子毎の表面が、アルミナ薄膜にて被覆されている触媒担体であって、

(a) 予備処理工程：上記けい素含有セラミック担体を1000℃～1500℃の温度に加熱してけい化合物の酸化膜を形成する、

(b) 溶液含浸工程：上記担体をアルミニウム含有金属化合物の溶液中に浸漬する、

(c) 乾燥工程：上記担体を加熱乾燥する、

(d) 仮焼成工程：上記担体を300 ～500 ℃以上の温度に加熱焼成することにより、アモルファスアルミナ薄膜を形成する、

(e) 熱処理工程：上記担体を100 ℃の熱水中に浸漬処理したのち乾燥する、

(f) 本焼成工程：500 ～1200℃にて本焼成する、
ことによって製造する。

【選択図】 図 3

特平 11-280072

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名	イビデン株式会社